

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-282553

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/40
G03F 7/38
H01L 21/027

(21)Application number : 02-085359

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : TSUMORI TOSHIRO

(54) FORMATION OF RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an acid generating chemical multiplication type pattern capable of forming a better pattern shape by applying an acid solution treatment after the pattern development treatment is completed, and by performing a baking and a pattern development in order after applying a water treatment after an exposure.

CONSTITUTION: After the pattern development processing is completed, by further applying the acid solution treatment, a cross-linkage in the acid generating chemical multiplication type resist is accelerated and the heat resistance and the dry etching resistance of the pattern are improved. Also by a water treatment after an exposure, the acid concentration on the resist surface is decreased. Thus in the case that the acid generating chemical multiplication type resist is a negative type, the generation of a bridge on the pattern is suppressed and in the case of a positive type, a hard soluble layer is formed on the resist surface to contribute the formation of a rectangular pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-282553

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 F 7/40
7/38
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1
5 1 1

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

2104-4M H 01 L 21/30 3 6 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 レジストパターンの形成方法

⑯ 特 願 平2-85359

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 津 守 利 郎 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
⑳ 代 理 人 弁理士 志賀 富士弥 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

レジストパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、

パターン現像処理終了後に酸溶液処理を施すことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

(2) 酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、

露光後に水処理を施した後、ベークとパターン現像を順次施すことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、半導体装置の製造工程で用いられるレジストパターンの形成方法に関し、更に詳しくは酸発生化学増幅型レジストのレジストパターンの形成方法に係わる。

[発明の概要]

特許請求の範囲第1項記載の発明は、酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、

パターン現像処理終了後に酸溶液処理を施すことにより、

レジストパターンをキュアさせ、レジストパターンの耐熱性を向上させる。

特許請求の範囲第2項記載の発明は、酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、

露光後に水処理を施した後、ベークとパターン現像を順次施すことにより、

ネガ型レジストの場合は、露光の焦点ずれによるレジスト表面の幅広化(ブリッジ発生による)を防止し、ポジ型の場合は、焦点ずれによるレジスト表面の膜減りを防止すると共にレジスト表面を酸溶化させて矩形性の良い良好なパターンニングを可能にする。

【従来の技術】

半導体集積回路の最小寸法は、年々微細化し、今や研究開発レベルでは $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターン形成が要求されている。これらを達成するために、露光装置の高NA化、露光波長の短波長化、レジスト材料の改良等が行なわれている。特に、従来の高圧水銀灯を用いずKrF等の希ガスハライドのエキシマレーザ光源を用いたリソグラフィは比較的容易に高解像力を達成する手段として注目されている。このエキシマレーザの波長(250nm)より短波長になると、例えば高圧水銀灯を使ったとしても、出力が弱いため、高感度及び高解像度なレジストの使用が望まれている。そこで、近年、酸発生化学増幅型レジストが特に注目されている。この酸発生化学増幅型レジストの概要は、ネガ型では、アルカリ可溶樹脂に架橋剤と感光性酸発生剤を加えて構成され、ポジ型では、アルカリ可溶樹脂に溶解阻止剤(基)と感光性酸発生剤を加えて構成されている。ネガ型の酸発生化学増幅型レジストは、露光部が、感光性酸発生剤に

る。例えば、上記表面アルカリ処理法では、レジストを塗布した後、露光前にアルカリ水溶液でレジスト膜表面を処理し、露光現像すると、レジストパターン上部に酸溶化層が形成されるため、レジストパターン上部で必要以上の溶解が起らず、より矩形に近いパターンを形成できることが知られている(「応用物理学講演会1989年秋季予講集28pp13」参照)。また、上記したクロロベンゼンによるソーキング法では、ナフトキノンジアジド/クレゾールノボラック樹脂で成るポジ型レジストの表面をクロロベンゼンで表面処理するものであり、レジストパターン上部に底形状の突起がわずかに形成されるものの、パターン形状が改善されることも知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した従来例においては、以下に説明するような課題点を有している。

(i) 上記したように、レジストパターンのドライエッチング耐性、耐熱性を向上させるために用

よって生成された酸を触媒として、露光後のベーキング(PEB)時に架橋不溶化し、アルカリ現像によってネガパターンが得られる。一方、ポジ型の酸発生化学増幅型レジストの場合は、露光部が、発生した酸を触媒として溶解阻止剤(基)が分解、アルカリ可溶となり、ポジパターンを得る。

ところで、レジストパターンを用いてエッチングする場合、レジストパターンはできるだけドライエッチング耐性が高く、耐熱性が高いことが望まれている。そこで、例えばレジストにUV光を照射しながら、オープンランプ等を用いて加熱を行なう、キュアリングが行なわれている。

また、従来のg線(436nm)やi線(365nm)を用いたリソグラフィにおいては、解像力を高めるために、表面処理法が各種提案されている。これら表面処理法としては、古くはクロロベンゼンによるソーキング(表面処理)法から最近ではレジスト表面をアルカリ水溶液で処理したり(表面アルカリ処理法)、これに更に色々なプロセスなどを組み合わせることが提案されてい

られるオープンランプ等のキュア装置に均一な性能が要求され、そのためキュア装置がコスト高となる課題点を有している。また、このようなキュア方法は、上記した酸発生化学増幅型レジストに適用した場合にも同様の課題点を有することは言うまでもない。

(ii) また、上記した表面処理方法は、通常のレジスト(ナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂)においては有効であるが、酸発生化学増幅型レジストには有効ではない課題点があった。

本発明は、このような従来の課題点に着目して、創案されたものであって、良好なパターン形状を可能とする酸発生化学増幅型レジストのパターン形成方法を得んとするものである。

【課題を解決するための手段】

特許請求の範囲第1項記載の発明は、酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、パターン現像処理終了後に酸溶液処理を施すことを、その解決手段としている。

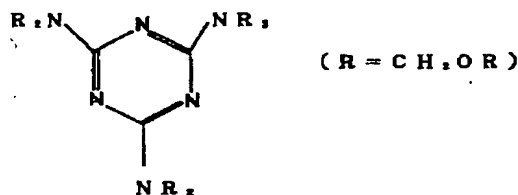
特許請求の範囲の第2項記載の発明は、酸発生化学増幅型レジストを用いたレジストパターンの形成方法において、露光後に水処理を施した後、ベークとパターン現像を順次施すことを、その解決手段としている。

【作用】

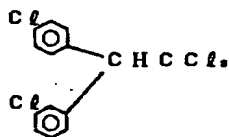
特許請求の範囲第1項記載の発明においては、パターン現像処理終了後に、更に酸溶液処理を施すことにより、酸発生化学増幅型レジスト中の架橋を促進させ、パターンの耐熱性及びドライエッチング耐性を向上させる。

特許請求の範囲第2項記載の発明においては、露光後の水処理により、レジスト表面の酸濃度を減少させる。このため、酸発生化学増幅型レジストがネガ型の場合は、レジストパターン上部にブリッジ（底形状の突起）が発生するのを抑制し、ポジ型の場合は、レジスト表面に難溶化層を形成し、パターンの矩形性に寄与する。

レジストとして、クレゾールノボラック樹脂に、一般式、



で表わされるHHMを架橋剤とし、一般式、



で表わされるDDTを光酸発生剤として含有させたレジスト（シプレー社製：SAL601-ER-7）を用いた。

次に、KrFエキシマレーザステップ（NA0.37、0：0.5）にて露光を行ない、これを120℃、1分間のプレエッチングベーク（PEB）後、アルカリ水溶液（MF622）で10分

【実施例】

以下、本発明に係るレジストパターンの形成方法の詳細を各実施例に基づいて説明する。

後記する第1実施例及び第2実施例は、酸発生化学増幅型レジストのパターン形成メカニズムに着目し、パターン現像の終了後にパターンを再度酸溶液で処理することにより、ハードニングキュアを行なったものである。

（第1実施例）

先ず、本実施例は、例えば直径5インチのシリコンウエハを、レジストを塗布する前にデハイドレーションベーク（200℃、1分間）を施してシリコンウエハ上の水分を蒸発させた後、HMD S（ヘキサメチルジシラザン）蒸気で25℃、1分間のプライム処理を施す。

次に、シリコンウエハ上にネガ型の酸発生化学増幅型レジストを回転塗布し、90℃、1分間のソフトベークを行なって例えば膜厚0.7μmのレジスト層を形成した。

なお、本実施例においては、酸発生化学増幅レ

間の現像を行ないパターン形成を行なう。

さらに、上記パターン現像終了後、1規定の塩酸に1分間浸漬させ、水洗後乾燥を行なった。

上記のようにして形成されたレジストパターンをへき開し、SEM観察を随時行ないつつ熱を加えた結果、150℃まで耐熱性を示した。これに対し、上記酸溶液処理を施さなかった場合、135℃でパターン劣化が生じることが判った。

（第2実施例）

本実施例は、酸発生化学増幅型レジストとして、ポリヒドロキシステレン（PHS）のフェノール性水酸基をトリメチルシリル基で70%置換した樹脂と、光酸発生剤としてのテトラフェニルスルホニウム、ヘキサフロロアンチモネートを5重量%加えたものから成るポジ型レジスト（シプレー社製：XP8843）を用いた。

本実施例においては、ベーク温度を70℃（1分間）、プレエッチングベークを130℃（1分間）とし、現像は、2.1%のTMAHで1分間行なった。なお、他の操作は、上記した第1実施

例と同様である。

このようにして形成されたレジストパターンをへき開して、SEM観察を随時行なった結果、160℃まで耐熱性を示すことが判った。なお、酸溶液処理を施さなかった場合は、そのパターンの耐熱性は150℃までであった。

以上、第1実施例及び第2実施例について説明したが、上記両実施例においては、酸溶液処理として、1規定の塩酸を用いたが、この他に、例えばP-ートルエンスルホン酸溶液や、1規定の硫酸水溶液や、酢酸水溶液を用いても同様の効果が得られた。

また、上記した鉱酸や有機酸と、レジストを溶かさない溶媒(キシレンなど)を混合したものをを用いて酸溶液処理を行なってもよい。

さらに、酸溶液処理を行なう場合、上記したような浸漬法の他、パドル法、スプレー法等の方法を用いても勿論よい。

次に、第3実施例～第5実施例について説明するが、これら実施例は、露光後の表面処理として

において、0.35 μm のライン&スペースの部分の断面形状をSEM観察すると第3図に示すように、ブリッジ発生のない矩形性を有する良好なパターン形状が得られていることが確認された。なお、第4図は、水処理を施さない比較例を示した断面図である。なお、図中、1はシリコンウエハ、2はレジストである。

(第4実施例)

本実施例においては、200℃、1分間のデハイドレーションベークをシリコンウエハに施した後、ポリビニルフェノールのOH基の50%をトリメチルシリル(TMS)基で保護したものにPh₃S⁺ SbF₆⁻(トリフェニルスルホニウムヘキフルオロアンチモン)を5重量%加えて固形分30%のECA溶液にしたポジ型レジストを回転塗布し、0.7 μm の膜厚のレジスト膜を形成し、その後上記第3実施例膜を形成し、その後上記第3実施例と同様の操作を行なった。なお、プレベークは80℃、1分間、プレエッチングベークは120℃、1分間行なった。この実施例における

水処理を施すことにより露光の焦点ズレによるパターン形状の悪化を防止するようにしたものである。なお、第2図は、第3実施例の工程の概略を示すブロック図である。

(第3実施例)

本実施例においては、まず、200℃、1分間のデハイドレーションベークをシリコンウエハ(例えば5インチ径)に施した後、第1実施例と同様のネガ型の酸発生化学増幅型レジスト(SAL601-ER-7)を回転塗布して0.7 μm の膜厚に形成し、次に、90℃秒間のソフトベークを行なった。次に、これをKrFエキシマレーザステッパ(NA:0.37, ϕ :0.5)にてライン&スペースを有するクロムマスクを介して、露光量とフォーカスを振りながら露光した。次に、水を用いて10分間の表面処理を行ない、さらに、110℃、90秒間のプレエッチングベークを行ない、次いでアルカリ水溶液(MF622:シブレー社製)で5分間の浸漬を行なって現像した。

このようにして形成されたレジストパターンに

感度は120 mJ/cm²であった。

本実施例により形成されたレジストパターンを第3実施例と同様0.35 μm のライン&スペースの部分に着目してSEM観察した結果、第5図に示すように矩形性を有する良好なパターン形状が得られていることが確認された。なお、レジストパターン上部表面での膜減りは見られなかった。第6図は水処理を施さなかった比較例を示す。

(第5実施例)

本実施例は、第3実施例と略同様の操作行なった。ただし、水処理とプレエッチングベークを別々に行なう代りに、超音波加湿器により湿度80%に調節された雰囲気中で110℃、90秒間のプレエッチングベークを行なった。なお、第7図は、ベーク炉3を備えた恒温恒湿槽4に超音波加湿器5からの水蒸気を導入し得るようにした装置の概略説明図である。

以上、各実施例について説明したが、本発明に係るレジストパターンの形成方法は、これに限られるものではなく、例えば各種の酸発生化学増幅

型レジストに適用できると共に、酸溶液処理あるいは水処理を実質的にこなうものであればこれら実施例に限られるものではない。

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように、特許請求の範囲第1項記載の発明によれば、酸溶液処理という単純な操作で、レジストパターンの耐熱性、耐エッチング特性を高めることができる効果がある。

特許請求の範囲第2項記載の発明にあっては、露光後に水による表面処理を施すことにより、ネガ型の酸発生化学増幅型レジストの場合は、焦点ズレによるレジストパターン表面のブリッジ発生を防止し、ポジ型の酸発生化学増幅型レジストの場合は、表面の腐蝕を防止する効果がある。このため、良好なレジストパターンの形成を可能にする効果がある。

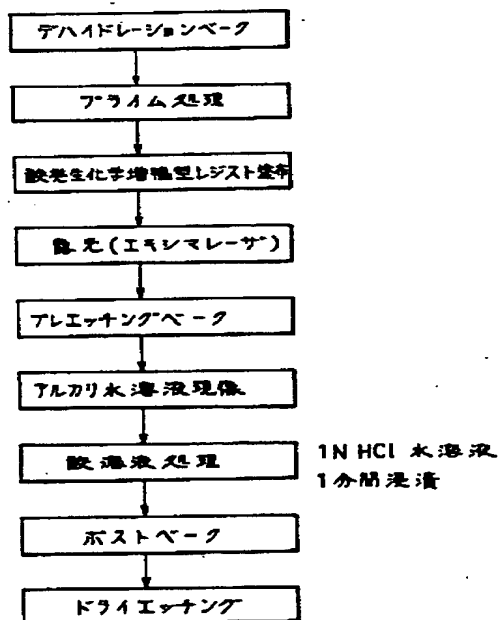
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例の工程の概略を示すブロック図、第2図は同第3実施例の工程の概

略を示すブロック図、第3図は第3実施例の断面図、第4図は比較例の断面図、第5図は第4実施例の断面図、第6図は比較例の断面図、第7図は第5実施例に用いた装置の説明図である。

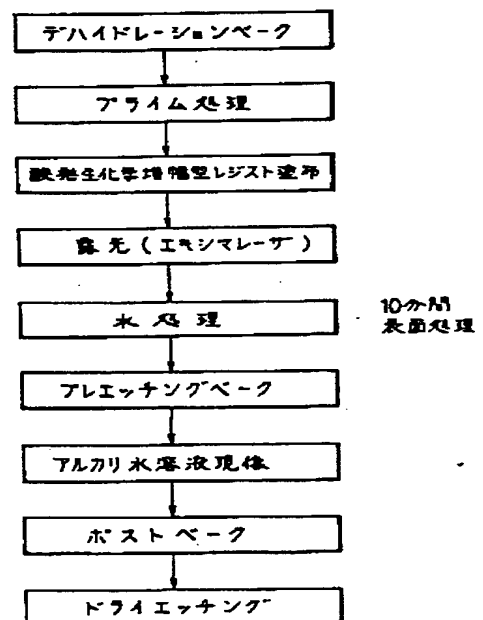
1…シリコンウエハ、2…レジスト、5…超音波加振器。

代理人 志 賀 富 士 弥
外 1 名



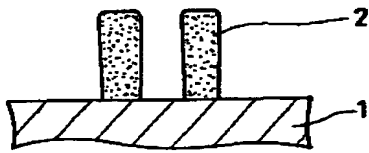
第1実施例の工程の概略を示すブロック図

第 1 図



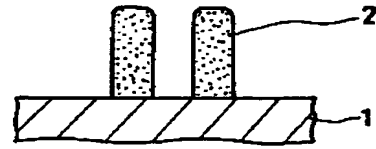
第3実施例の工程の概略を示すブロック図

第 2 図



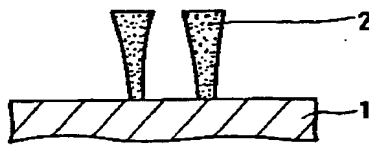
第3実施例の断面図

第3図



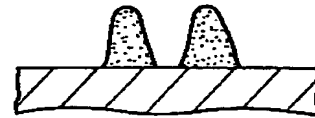
第4実施例の断面図

第5図



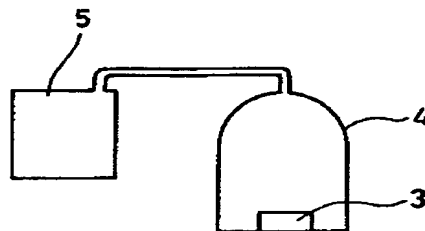
比較例の断面図

第4図



比較例の断面図

第6図



第5実施例に用いた装置を示す説明図

第7図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成10年(1998)12月18日

【公開番号】特開平3-282553
【公開日】平成3年(1991)12月12日
【年通号数】公開特許公報3-2826
【出願番号】特願平2-85359
【国際特許分類第6版】

G03F 7/40 501
7/38 511
H01L 21/027

【F I】

G03F 7/40 501
7/38 511
H01L 21/30 569 A

手 続 補 正 書

平成9年3月27日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許第85359号

2. 補正をする者

事件との関係 出願人
ソニー株式会社

3. 代理人

T104
東京都中央区明石町1番29号 経済会ビル
電話 03-3545-2251 (代表)
FAX 03-3545-5660
識別番号 100062199
弁護士 志賀 富士弥

4. 補正の対象

- (1) 明細書の発明の詳細な説明の欄。
(2) 図面

5. 補正の内容

- (1) 明細書の第4頁第11行目に「オープンランプ等」とあるのを、「UV
ランプ等」と訂正する。
(2) 明細書の第9頁第3行目に「HMMを架橋剤とし、」とあるのを、
「HMMを架橋剤とし、」と訂正する。
(3) 明細書の第9頁第7行目から8行目に「K r Fエキシマレーザス
ャ (NA 0.37, 0:0.5)」とあるのを、「K r Fエキシマレーザス

テッパ (NA:0.37, 0:0.5)」と訂正する。

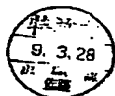
(4) 明細書の第9頁第9行目、第10頁第18行目、第13頁第19行目、
及び、第14頁第11行目、14行目に「プレエッチングベーク」とあるのを、
「ポストエクスポーチャベーク」と訂正する。

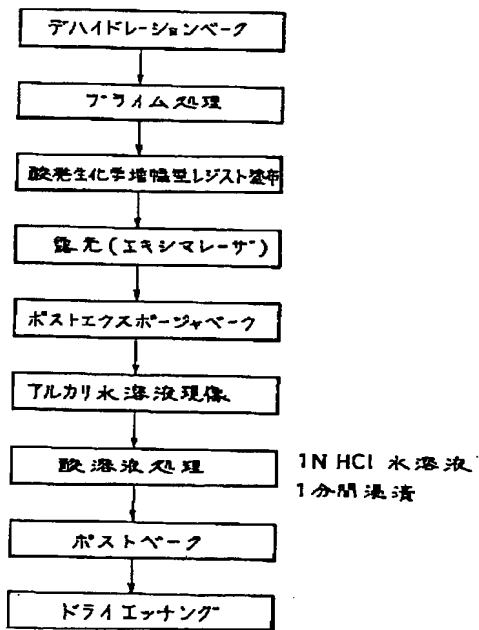
(5) 明細書の第10頁第13行目から14行目に「テトラフェニルホル
ニウム、ヘキサフロロアンチモネート」とあるのを、「テトラフェニルホル
ニウムヘキサフロロアンチモネート」と訂正する。

(6) 明細書の第10頁第15行目から16行目に「(シプレー社製:XP
8843)」とあるのを削除する。

(7) 明細書の第13頁第13行目から14行目に「(トリフェニルホル
ニウムヘキシルオロアンチモン)」とあるのを、「(トリフェニルホル
ニウムヘキシルオロアンチモネート)」と訂正する。

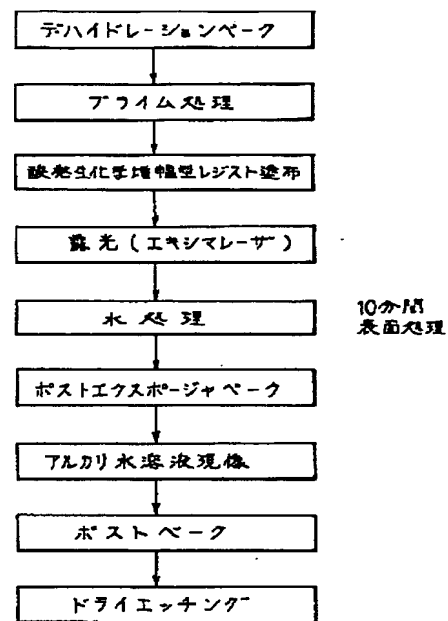
(8) 図面の「第1図」、「第2図」を別紙の通り訂正する。





第1実施例の工程の概略を示すブロック図

第 1 図



第3実施例の工程の概略を示すブロック図

第 2 図